

УДК 519.958:621.762

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОСТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН. I. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В.С. Желтухин, Е.А. Сергеева

Аннотация

В работе рассматриваются физические предпосылки к построению математической модели воздействия высокочастотной плазмы пониженного давления на наноструктуру полиэтиленовых волокон и обсуждаются основные аспекты применения метода молекулярной динамики.

Ключевые слова: математическое моделирование, высокочастотная плазма пониженного давления, модификация поверхности, ионная бомбардировка, полиэтиленовое волокно.

Введение

Обработка материалов в высокочастотной (ВЧ) плазме пониженного давления при давлении $p = 13.3\text{--}133$ Па, расходе газа $G = 0\text{--}0.2$ г/с, частоте электромагнитного поля $f = 1.76\text{--}13.56$ МГц, мощности разряда $P_d = 3\text{--}4$ кВт является эффективным способом модификации поверхностей различных материалов, в том числе высокомолекулярных [1, 2]. В частности, недавними исследованиями установлено, что воздействие ВЧ-плазмы пониженного давления на поверхность волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена изменяет их поверхностные свойства, значительно увеличивает прочность соединения волокна с матрицей в композиционном материале [3].

В работах [1, 2, 4, 5] показано, что основным фактором воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления на материалы является бомбардировка слабоинтенсивным потоком низкоэнергетичных (до 100 эВ) ионов. Это объясняет, как плазма воздействует на поверхность материала; однако механизм изменения структуры и свойств самих высокомолекулярных материалов в результате ВЧ-плазменной обработки до конца не ясен.

Прояснить суть этого механизма возможно с помощью методов молекулярной динамики, которая широко используется для визуализации структуры и прогнозирования свойств сложных молекулярных систем, например белков [6]. Для моделирования методами молекулярной динамики разработаны значительное количество программ, позволяющих эффективно производить расчеты систем, состоящих из большого количества (миллион и более) атомов. Однако эти пакеты предназначены для решения задач, связанных с моделированием прежде всего структуры и свойств молекул, и не рассматривают взаимодействие частиц со слоями таких молекул, образующими объемный материал.

В связи с этим в настоящей работе рассматриваются физические предпосылки к построению математической модели модификации наноструктуры полиэтиленовых волокон в ВЧ-плазме пониженного давления.

1. Физическая модель

Широкие возможности модификации проводящих, диэлектрических и полупроводниковых материалов, неорганических и органических, простых и высокомолекулярных соединений обеспечиваются особенностями взаимодействия ВЧ-плазмы пониженного давления с поверхностью твердых тел. Известно [9], что любое тело в плазме приобретает отрицательный заряд. В ВЧ-плазме пониженного давления, помимо этого, независимо от проводящих свойств и наличия или отсутствия заземления оно становится дополнительным электродом [1]. Вследствие этого у поверхности тела образуется слой положительного заряда (СПЗ), аналогичный приэлектродным слоям ВЧ-емкостного разряда [10, 11].

Положительные ионы плазмообразующего газа приобретают в СПЗ энергию от 10 до 100 эВ и, бомбардируя поверхность тела, приводят к модификации поверхности: десорбции загрязнений, расплавлению микронеровностей, заращиванию микротрещин, удалению рельефного и трещиноватого слоев [12]. Установлено, в частности, что причиной изменения свойств конструкционных материалов является проникновение ионов аргона в приповерхностные слои на глубину до 30 нм. Это приводит к возникновению дефектов кристаллической структуры и последующей диффузии их внутрь материала, в результате чего происходит перераспределение остаточных напряжений, изменение микротвердости, эксплуатационных свойств.

Режимы ВЧ-плазменной обработки полиэтиленовых волокон отличаются от режимов обработки конструкционных материалов, однако они остаются в том же диапазоне, в котором основным способом плазменного воздействия является бомбардировка поверхности ионами низкой (до 100 эВ) энергии [1]. Поэтому физическая модель модификации поверхности конструкционных материалов может быть взята за основу модели модификации полиэтилена с учетом различий в молекулярной структуре этих веществ.

Рассмотрим структуру молекулы полиэтилена. Полиэтилен – продукт полимеризации этилена. Главная цепь полимера образована атомами углерода, расположенными зигзагообразно в одной плоскости [7, 8].

Молекуле полиэтилена присуща симметрия в расположении атомов. Угол между соседними звеньями зигзага составляет $109^{\circ}28'$. Расстояние между соседними атомами углерода в цепи равно 1.54 Å, расстояние между атомами, лежащими в вершинах зигзага, составляет 2.54 Å. Каждый атом углерода соединен с двумя атомами водорода, расположенными по разные стороны от плоскости зигзага. Атомы водорода находятся на расстоянии 1.09 Å от атома углерода.

Поперечный размер молекулы полиэтилена составляет 4.46 Å. Молекулярные цепи связаны между собой посредством одинарных (C–C) или двойных (C=C) связей. Длина одинарной связи (C–C) составляет 1.54 Å, длина двойной связи – 1.34 Å. За межмолекулярное расстояние обычно принимается длина одинарной связи (C–C).

Волокна полиэтилена состоят из 210–240 филаментов (нитей) диаметром от 17 до 22 мкм, что на 4 порядка больше поперечного размера молекулы. Поэтому при разработке математической модели можно считать, что филамент полиэтилена представляет собой многослойную конструкцию, составленную из концентрических цилиндрических поверхностей, в каждой из которых в продольном направлении располагается соответствующее количество молекулярных цепей.

Рассмотрим процессы, которые могут происходить при обработке поверхности филаментов полиэтилена ВЧ-плазмой пониженного давления в атмосфере аргона.

Как указано выше, основным способом воздействия на поверхность материала является бомбардировка ионами низкой (до 100 эВ) энергии. При попадании на поверхность полиэтилена иона Ar^+ могут возникнуть следующие эффекты:

1) рекомбинация с электроном, находящимся на поверхности вследствие зарядки ее в плазме; при этом выделяется энергия 15.76 эВ, затраченная на ионизацию атома аргона в плазме, и образуется быстрый атом Ag;

2) рекомбинация иона Ag^+ с электроном, эмитированным с поверхности полиэтилена под влиянием электрического поля иона; в результате образуется быстрый атом Ag, молекула полиэтилена ионизируется и выделяется энергия, равная разности энергии рекомбинации Ag^+ и энергии ионизации звена молекулы полиэтилена ($-\text{CH}_2-$). По аналогии с процессами в плазме [9] этот эффект можно назвать перезарядкой. Вероятность этого процесса достаточно велика, так как для ионизации высокомолекулярных соединений достаточно 0.2 эВ [13];

3) столкновение иона Ag^+ либо быстрого атома Ag с атомом молекулярной цепи с выделением кинетической энергии.

Диаметр иона Ag^+ равен 3.08 Å, атома – 3.76 Å. Сопоставляя размеры иона и атома аргона с межатомными и межмолекулярными расстояниями в полиэтилене, получаем, что при столкновении с поверхностью ион Ag^+ или быстрый атом Ag воздействует как минимум на 3 атома углерода, затрагивая 4 связи (C–C). Каждый атом углерода в молекуле полиэтилена связан с двумя атомами водорода, а атом Ag оказывает воздействие на 6 связей (C–H). Энергия связи (C–C) равна 3.57 эВ, (C–H) – 4.37 эВ, высота потенциального барьера вращения связи (C–C) (конформации молекул) равна 0.13 эВ.

Суммарная энергия связей, на которые воздействует ион Ag^+ , составляет 44.07 эВ. Таким образом, общей энергии иона аргона (кинетическая 90 эВ и потенциальная 15.76 эВ) достаточно, чтобы разрушить межмолекулярные и межатомные связи в молекулярных цепочках, расположенных в двух атомных слоях филамента полиэтилена. Остаток энергии расходуется на возбуждение колебательных (локальный нагрев) и вращательных степеней свободы (конформация), а также на ионизацию звеньев молекул и молекулярных остатков.

Отрицательно заряженные частицы, возникшие при деструкции молекулы, (в том числе, возможно, атомные ионы C^-) навсегда покидают поверхность полиэтилена. Положительно заряженные частицы, отлетев на некоторое расстояние, могут вновь вернуться на поверхность, образуя адгезионное соединение. Нейтральные частицы могут либо покинуть поверхность, либо вернуться на нее в зависимости от характера взаимодействия с частицами плазмы.

Плотность ионного тока на поверхность материалов в типичных режимах обработки ВЧ-плазмой пониженного давления составляет 0.3–0.9 А/м², что эквивалентно поступлению 6–10 ионов в 1 с на площадку размером в 100 Å². В течение 5 мин ВЧ-плазменной обработки на эту площадку попадают 1800–6000 ионов, то есть каждый участок размером 1 Å подвергнется воздействию 18–60 ионов. Общая глубина деструкции полиэтилена составит, таким образом, 36–120 атомных слоев, или 16.0–43.5 нм.

Типичные времена релаксации атомных состояний составляют порядка 10^{–13} с. Время между попаданиями одного иона аргона в одну точку на поверхности составляет 0.06–0.2 с. Это означает, что эффект кумуляции воздействия на поверхность различных ионов отсутствует.

В промежутках между ионными воздействиями поверхность полиэтилена взаимодействует с нейтральными атомами газа, энергия которых составляет 0.026–0.027 эВ. Плотность потока таких атомов составляет (6–20)·10² атом/(Å²·с). Вероятнее всего, столкновение атомов с поверхностью способствует релаксации состояний молекул полиэтилена, подвергшихся разрушительному воздействию ионов Ag^+ . Таким образом, можно считать, что ионы аргона каждый раз попадают на «залеченную» поверхность.

Таким образом, в результате воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления поверхность филаментов полиэтилена подвергается деструкции на глубину 16.0–43.5 нм. При этом поверхность обретает рельеф, высота неровностей которого 4.46–8.92 Å (1–2 последних атомных слоя, подвергнутых бомбардировке). При этом поверхность активизируется: вследствие ионной бомбардировки и разрыва межмолекулярных и межатомных связей на ней возникают заряженные центры и нескомпенсированные углеродные связи. Совокупное действие этих двух факторов способствует увеличению адгезии полиэтиленовых волокон к материалам.

2. Основные предположения математической модели

Исходя из вышеизложенного, при построении математической модели воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления на наноструктуру филаментов полиэтилена можно принять следующие предположения.

Взаимодействующие частицы (Ar^+ , атомы углерода и водорода) можно рассматривать как шары известного (например, из [8]) радиуса. При этом атомы водорода и углерода располагаются в узлах решетки в соответствии с молекулярной структурой полиэтилена. Молекулярные цепочки располагаются послойно.

Связи между атомами описываются матрицей, элементами которой являются значения энергий связи. Силы притяжения или отталкивания атомов моделируются потенциалом Леннарда–Джонса или Морзе [6].

На основании проведенных оценок достаточно рассмотреть элементарную ячейку размером 15 звеньев \times 9 цепочек \times 6 слоев. Размер этой ячейки составит $20.3 \times 40.1 \times 26.8 \text{ Å}^3$. Всего в такой ячейке разместятся 2430 атомов (каждое звено содержит 1 атома углерода и 2 атома водорода).

Система уравнений математической модели включает в себя: уравнения движения каждой из взаимодействующих частиц; уравнения, определяющие изменения углов внутреннего вращения, валентных углов и связей основной цепи.

Число двойных связей (C–C) и (C–H) в описанной выше системе равно 2376, валентных углов – 2430, углов вращения – 810 (по числу связей (C–C)). Так как положение каждого атома характеризуется тремя координатами (x, y, z), то всего в системе насчитывается около 13000 переменных. С учетом парных взаимодействий между ними размер матрицы, описывающей поле действующих сил в системе, составит $\sim 1.7 \cdot 10^8$ элементов.

Таким образом, для моделирования воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления на молекулярную структуру полиэтилена необходимо использовать технологию параллельных вычислений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-01-00728a) и Минобрнауки РФ (государственный контракт № 14.740.11.0080).

Summary

V.S. Zheltukhin, E.A. Sergeeva. Simulation of Plasma Modification of Polyethylene Fibres Nanostructure. I. Physical Model.

The article considers physical preconditions for the construction of mathematical models of the low pressure RF plasma action on polyethylene surface. The main aspects of using molecular dynamics for simulation are discussed.

Key words: mathematical simulation, low pressure RF plasma, surface modification, ionic bombardment, polyethylene fibre.

Литература

1. *Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф.* Высоочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000. – 348 с.
2. *Абдуллин И.Ш., Абуталипова Л.Н., Желтухин В.С., Красина И.В.* Высоочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2004. – 348 с.
3. *Сергеева Е.А.* Влияние плазменной обработки на структуру и свойства высоко-модульных полиэтиленовых волокон // *Вопр. материаловедения*. – 2010. – №2(62). – С. 51–57.
4. *Кулевцов Г.Н., Желтухин В.С., Абдуллин И.Ш., Красина И.В.* Моделирование взаимодействия низкотемпературной плазмы с высокомолекулярными волокнистыми материалами методом Монте-Карло // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки*. – 2007. – Т. 149, кн. 4. – С. 101–104.
5. *Желтухин В.С., Кулевцов Г.Н., Рахматуллина Г.Р., Сунгатуллин А.М.* Моделирование механизма объемной обработки капиллярно-пористых материалов в высоочастотной плазме пониженного давления // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки*. – 2008. – Т. 150, кн. 4. – С. 106–112.
6. *McCammon J.A., Harvey S.C.* Dynamics of Proteins and Nucleic Acids. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1988. – 248 p.
7. *Архангельский Б.А.* Пластические массы: Справ. пособие. – Л.: Судпромгиз, 1961. – 720 с.
8. *Краткая химическая энциклопедия: в 5 т. / Под ред. И.Л. Кнунянц.* – М.: Сов. энцикл., 1965. – Т. 4. – 555 с.
9. *Митчнер М., Кругер Ч.* Частично ионизованные газы / Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 496 с.
10. *Левитский С.М.* Потенциал пространства и распыление электронов в высоочастотном разряде // *Журн. техн. физ.* – 1957. – Т. 27, Вып. 5. – С. 1001–1009.
11. *Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А.* Высоочастотный емкостный разряд: Физика. Техника эксперимента. Приложения. – М.: Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та; Наука, Физматлит, 1995. – 310 с.
12. *Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Сагбиев И.Р., Шаехов М.Ф.* Модификация нанослоев в высоочастотной плазме пониженного давления. – Казань: Изд-во Казан. технол. ун-та, 2007. – 356 с.
13. *Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С.* Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.

Поступила в редакцию
09.08.10

Желтухин Виктор Семенович – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой математической статистики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: victor.zheltukin@ksu.ru

Сергеева Екатерина Александровна – кандидат химических наук, докторант кафедры плазмохимических и нанотехнологий Казанского государственного технологического университета.

E-mail: katserg@rambler.ru